

1 / 1 DWPI - @Derwent

AN - 1968-93863P [00]

TI - Stabilising composition for polyamides consists of a mixture of (1) a copper cpd. and (2) a tertiary or quaternary phosphonium halide where R1 = H, or an optional

DC - A23 A60 E11 E23

PA - (FARB) FARBENFAB BAYER AG

NP - 10

NC - 9

PN - NL6705981 A 19671030 DW1968-00 *

BE-697637 A 0 DW1968-01

DE1261668 A 0 DW1968-01

FR1520997 A 0 DW1968-01

US3477986 A 0 DW1968-01

GB1178619 A 0 DW1970-03

CH-484227 A 0 DW1970-12

CA-839837 A 0 DW1970-17

JP70041107 B 0 DW1971-01

DE1694067 A 19710609 DW1985-07

PR - 1966DE-F049749 19660721; 1966DE-F049037 19660428; 1966DE-1694067 19660721

IC - C08G-041/02

AB - NL6705981 A

Stabilising composition for polyamides consists of a mixture of (1) a copper cpd. and (2) a tertiary or quaternary phosphonium halide where R1 = H, or an optionally substituted alkyl cycloalkyl, aryl or aralkyl group; R2, R3, and R4 = the same or different, optionally substituted alkyl, cycloalkyl, aryl, or aralkyl groups; and X = Br, Cl, or I.

The mixture of (1) and (2) is an excellent combination for protecting polyamide against the action of air and oxygen at high temps. Unlike some previous stabilisers, the present composition does not itself cause discolouration of the polyamide at high temps.

MC - CPI: A05-F01B A08-A01

UP - 1968-00

UE - 1968-01; 1970-03; 1970-12; 1970-17; 1971-01; 1985-07

C
#5



AUSLEGESCHRIFT

1 261 668

Int. Cl.:

C 08 g

Deutsche Kl.: 39 b - 22/04

Nummer: 1 261 668

Aktenzeichen: F 49037 IV c/39 b

Anmeldetag: 28. April 1966

Auslegetag: 22. Februar 1968

1

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Wärmestabilisierung von Polyamiden unter Verwendung eines Gemisches von Kupferverbindungen, Phosphor- und Jodverbindungen als Stabilisatoren unter Zusatz vor, während oder nach der Polymerisation bzw. Polykondensation.

Formkörper aus Polyamiden, die durch Polymerisation sowohl von Diaminen und Dicarbonsäuren als auch von Aminocarbonsäuren oder deren Lactamen erhalten worden sind, z. B. Fäden, Borsten oder Folien, werden durch Einwirkung von Luft und Sauerstoff, besonders bei höheren Temperaturen, geschädigt, und zwar in der Weise, daß die relative Viskosität abfällt und die Festigkeits- und Dehnungseigenschaften schlechter werden. Gleichzeitig färbt sich das Polyamid in zunehmendem Maße braun.

Es ist bekannt, Polyamide gegen die schädigenden Einflüsse von Luft und Sauerstoff bei höheren Temperaturen durch Zusätze von Stabilisatoren zu schützen. Als Stabilisatoren wurden beispielsweise schon folgende Verbindungen verwendet: Mangansalze anorganischer oder organischer Säuren, Kupfersalze anorganischer oder organischer Säuren, Derivate der Sauerstoffsäuren des Phosphors, aromatische Amine oder Phenole. Bevorzugt wurden auch Kombinationen dieser Verbindungsgruppen miteinander oder Verbindungen, die allein keine Stabilisatorwirkung haben, wie (Erd-)Alkalihalogenide, Jod, Arylsulfonsäuren oder Mercaptobenzimidazol, verwendet. Die bisher verwendeten Stabilisatoren haben den Nachteil, daß entweder ihre Stabilisatorwirkung nicht ausreichend ist, z. B. bei den Mn-Salzen, Phosphorverbindungen oder Phenolen, oder daß sie lichtempfindlich sind und dadurch im Laufe der Zeit zu Verfärbungen des Polyamids führen, z. B. die aromatischen Amine oder Phenole. Auch der Zusatz von Kupfersalzen, die an sich — vor allem in Kombination mit (Erd-)Alkalijodiden — sehr wirksame Stabilisatoren darstellen, führt im allgemeinen zu einer Verfärbung des Polyamids. Außerdem sind die (Erd-)Alkalijodide durch Wasser extrahierbar, so daß der Zusatz zu Polyamiden, die durch Extraktion mit heißem Wasser von monomeren Anteilen befreit werden müssen, z. B. Polycaprolactam oder Mischpolyamide des Caprolactams, vor dieser Extraktion nicht möglich ist. Die Extrahierbarkeit der (Erd-)Alkalijodide ist auch in solchen Fällen von Nachteil, wo das stabilisierte Polyamid auf Anwendungsgebieten eingesetzt werden soll, die es in Berührung mit Wasser oder wäßrigen Lösungen bringen.

Es sind auch Stabilisatorkombinationen aus Kupferverbindungen, Halogenverbindungen und Phos-

Wärmestabilisieren von Polyamiden

Anmelder:

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,
5090 Leverkusen

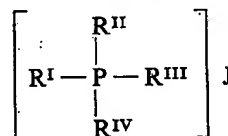
Als Erfinder benannt:

Dr. Karl-Heinz Hermann,
Dr. Hans Rudolph, 4150 Krefeld-Bockum

2

phorverbindungen bekannt (USA.-Patentschrift 2 705 227). Als Phosphorverbindungen werden hierbei anorganische Säuren des Phosphors und deren Alkalisalze sowie Aryl- und Aralkylester der phosphorigen Säure und Phosphorsäure verwendet. Derartige Phosphorverbindungen verhindern aber nicht die Verfärbung der Polyamide durch Kupferverbindungen (s. Vergleichsversuche 8 bis 14, Tabelle II).

Es wurde nun gefunden, daß man Polyamide unter Vermeidung der genannten Nachteile in hervorragender Weise gegen oxydativen Abbau bei höheren Temperaturen stabilisieren kann, wenn man Gemische aus einer Kupferverbindung und einem substituierten tertiären oder quartären Phosphoniumjodid der allgemeinen Formel



verwendet, wobei R^{I} Wasserstoff oder einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylrest bedeutet und R^{II} , R^{III} und R^{IV} gleiche oder verschiedene Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylreste bedeuten, als Stabilisatoren mitverwendet.

Beispiele solcher Phosphoniumjodide sind Tributylphosphoniumhydrojodid, Tricyclohexylphosphoniumhydrojodid, Triphenylphosphoniumhydrojodid, Tributylmethylphosphoniumjodid, Tetrabutylphosphoniumjodid, Tricyclohexylmethylphosphoniumjodid, Triphenylmethylphosphoniumjodid, Tetramethylphosphoniumjodid, Tetraäthylphosphoniumjodid, Tributylbenzylphosphoniumjodid oder Triisopropylmethylphosphoniumjodid. Die Phosphoniumjodide werden zweckmäßig in Mengen von 0,001 bis

5,0, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gewichtsprozent, bezogen auf Polyamid, zugesetzt. Als Kupferverbindungen können die Salze anorganischer Säuren, z. B. Cu(II)Cl_2 , Cu(I)Cl , Cu(II)Br_2 , Cu(I)Br , Cu(I)J , Cu(I)CN oder Cu(II)SO_4 , die Salze organischer Carbonsäuren, z. B. Cu-acetat, Cu-stearat oder Cu-benzoat, die Salze ein- oder mehrwertiger Phenole, außerdem die Komplexverbindungen solcher Kupfersalze mit Ammoniak, Aminen, Amiden, Lactamen, Phosphiten oder Phosphinen verwendet werden. Die Kupferverbindungen werden zweckmäßig in einer solchen Menge zugesetzt, daß das Polyamid 0,001 bis 5,0, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gewichtsprozent, der Verbindung enthält. Die Stabilisatoren können dem polyamidbildenden Ausgangsgemisch vor der Polymerisation zugesetzt werden und die Polymerisation anschließend in bekannter Weise kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Es ist jedoch auch möglich, die Stabilisatorkombination zusammen oder getrennt, gegebenenfalls auch in Form eines Konzentrates in Polyamid, erst während oder nach der Polymerisation mit der Polyamidschmelze zu vermischen, wobei bekannte Mischvorrichtungen, wie Extruder, Kneter oder Rührer, benutzt werden können.

Neben den Stabilisatoren können die Polyamide noch übliche Zusätze, wie Pigmente, Farbstoffe, Lichtstabilisatoren, optische Aufhellungsmittel, Füllstoffe, wie Glas- oder Asbestfasern, Gleit- und Entformungsmittel, Weichmacher oder Kristallisationsanreger enthalten.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren stabilisierten Polyamide, die insbesondere gegen die oxydative Schädigung bei höheren Temperaturen stabilisiert sind, eignen sich hervorragend für die Herstellung von technischer Seide für Fischnetze, Treibriemen, Förderbänder, Reifencord oder Form-

körpern, die einer thermischen Belastung bei freiem Zutritt von Luft oder Sauerstoff ausgesetzt sind.

Zusammenfassend können folgende Vorteile bei der Verwendung von Kupferverbindungen in Kombination mit Phosphoniumjodiden festgestellt werden: Es entstehen keine verfärbten Produkte bei der Zugabe vor oder während der Polymerisation und bei Einarbeitung über Schneckenpressen. Es tritt keine Erhöhung der Schmelzviskosität infolge teilweiser Vernetzung oder Verzweigung auf (wie z. B. bei Verwendung von Phosphorig- und Phosphorsäure und ihren Estern oder Halogeniden), die zu Verarbeitungsschwierigkeiten, besonders bei der Faserherstellung, führt. Es sind keine besonderen Vorsichtsmaßnahmen bezüglich Korrosion und Handhabung erforderlich (wie z. B. bei Verwendung von Halogeniden der Phosphorig- oder Phosphorsäure).

Die Stabilisatorwirkung bleibt auch nach Behandlung des Polyamids mit Wasser erhalten, da die Phosphoniumjodide nicht extrahiert werden.

Beispiel 1

1 kg eines auf übliche Weise hergestellten farblosen Polycaprolactams mit einer relativen Viskosität von 3,12 (gemessen an der 1%igen Lösung in m-Kresol) werden mittels einer üblichen Schneckenpresse aufgeschmolzen und dabei mit verschiedenen Stabilisatoren homogen vermischt. Das stabilisatorhaltige Polycaprolactam wird als Borste von etwa 3 mm Durchmesser abgesponnen, zu Granulat zerhackt und getrocknet. Das Granulat wird dann in einem Trockenschrank bei 150°C und freiem Luftzutritt aufbewahrt und nach 144, 500 und 1000 Stunden die relative Viskosität gemessen.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt. Die Versuche 1 bis 3 stellen Vergleichsversuche dar.

Tabelle I

Lfd. Nr.	Cu-Verbindung	g	% Cu im Polyamid	Phosphoniumjodid	g	%	Relative Viskosität			
							nach Vermischung	nach 144 Std.	nach 500 Std.	nach 1000 Std.
1	Cu(I)J	0,36	0,012	Triphenylphosphinhydrojodid	1,7	0,17	3,15	3,98	3,40	3,12
2	Cu(I)J	0,36	0,012	desgl.	3,5	0,35	3,17	4,11	3,59	3,31
3	$\text{Cu(II)-acetat} \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,34	0,012	desgl.	3,5	0,35	3,13	4,06	3,61	3,29
4	$\text{K}_3\text{Cu(CN)}_4$	0,50	0,012	desgl.	1,0	0,1	3,14	3,96	3,55	3,14
5	Cu(I)J	0,36	0,012	Triphenylmethylphosphoniumjodid	1,8	0,18	3,13	3,99	3,42	3,15
6	Cu(I)J	0,36	0,012	desgl.	3,6	0,36	3,16	4,14	3,63	3,32
7	$\text{Cu(II)-acetat} \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,34	0,012	desgl.	3,6	0,36	3,14	4,18	3,65	3,32
8	Cu(I)J	0,36	0,012	Tributylmethylphosphoniumjodid	1,5	0,15	3,19	3,98	3,45	3,19
9	Cu(I)J	0,36	0,012	desgl.	3,0	0,3	3,15	4,08	3,57	3,24
Vergleiche										
1	Cu(I)J	0,36	0,012	—	—	—	3,21	3,91	3,26	2,78
2	$\text{Cu(II)-acetat} \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,34	0,012	—	—	—	3,16	3,18	2,82	2,46
3	$\text{K}_3\text{Cu(CN)}_4$	0,50	0,012	—	—	—	3,12	3,12	2,78	2,58

Beispiel 2

Ein Gemisch aus 1,0 kg Caprolactam, 35 g Aminocaprinsäure und verschiedenen Stabilisatoren wird in einem Autoklav in üblicher Weise bei einer Temperatur von 270°C polykondensiert. Die Farbe der erhaltenen Polyamide ist in Tabelle II aufgeführt.

Die Versuche 1 bis 7 stellen Vergleichsversuche dar.

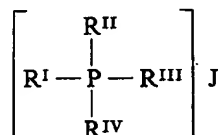
Tabelle II

Lfd. Nr.	Cu-Verbindung	g	% Cu im Polyamid	Phosphoniumjodid	g	%	Farbe des Polyamids
1	Cu(I)Br	0,27	0,012	Triphenylphosphinhydrojodid	2,0	0,2	Farblos
2	Cu(II)-acetat · H ₂ O	0,34	0,012	desgl.	4,0	0,4	Farblos
3	Cu(II)Cl ₂ · 2 H ₂ O	0,32	0,012	desgl.	4,0	0,4	Farblos
4	Cu(I)J	0,34	0,012	Triphenylmethylphosphoniumjodid	1,0	0,1	Farblos
5	Cu(II)-acetat · H ₂ O	0,34	0,012	desgl.	2,0	0,2	Farblos
6	Cu(I)J	0,34	0,012	Tributylmethylphosphoniumjodid	1,5	0,15	Farblos
7	Cu(II)-acetat · H ₂ O	0,34	0,012	desgl.	2,5	0,25	Farblos
				Andere Zusätze			
Vergleiche							
1	Cu(I)Br	0,27	0,012	—	—	—	Grüngrau
2	Cu(I)Br	0,27	0,012	Tridecylphosphit	1,0	0,1	Rotbraun
3	Cu(I)Br	0,27	0,012	Phosphorige Säure	0,3	0,03	Rotbraun
4	Cu(II)-acetat · H ₂ O	0,34	0,012	—	—	—	Rotgrau
5	Cu(II)-acetat · H ₂ O	0,34	0,012	Tridecylphosphit	1,0	0,1	Blaurot
6	Cu(II)-acetat · H ₂ O	0,34	0,012	Phosphorige Säure	0,3	0,03	Grauschwarz
7	Cu(II)Cl ₂ · H ₂ O	0,32	0,012	KJ	5,0	0,5	Grün

Patentanspruch:

30

Verfahren zur Wärmestabilisierung von Polyamiden durch Mitverwendung von Gemischen aus Kupfer-, Phosphor- und Jodverbindungen 35 vor, während oder nach der Polymerisation bzw. Polykondensation, dadurch gekennzeichnet, daß man Gemische aus a) 0,001 bis 5 Gewichtsprozent einer Kupferverbindung und b) 0,001 bis 5 Gewichtsprozent eines tertiären 40 oder quartären Phosphoniumjodids der allgemeinen Formel



wobei R^I Wasserstoff oder einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylrest bedeutet und R^{II}, R^{III} und R^{IV} gleiche oder verschiedene Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylreste bedeuten, als Stabilisatoren mitverwendet.

In Betracht gezogene Druckschriften:
USA.-Patentschrift Nr. 2 705 227.